

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

003991871

WPI Acc No: 84-137415/198422

Photosetting adhesive compsns. - comprise mixt. of (meth)acrylic acid ester(s), e.g. methacrylic terminated polybutadiene, and polymerisation initiator

Patent Assignee: HITACHI LTD (HITA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

**Patent Family:**

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 59071317 A		19840423	JP 82179803 A		19821015		198422 B

Priority Applications (No Type Date): JP 82179803 A 19821015

**Patent Details:**

Patent	Kind	Lat	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 59071317 A			6			

**Abstract (Basic): JP 59071317 A**

Compsns. comprise (A) 40-90 wt. pts. of cpd. (1) or CH<sub>2</sub>=C(R1)-COOCH(R2)CH<sub>2</sub>OH (2), and/or CH<sub>2</sub>=C(R1)-COOCH<sub>2</sub>CHOH-CH<sub>2</sub>OR<sub>2</sub> (3) or CH<sub>2</sub>=C(R1)-COOCH(CH<sub>2</sub>OH)CH<sub>2</sub>OR<sub>2</sub> (4); (where R1 is H or methyl and R2 is 2-8C alkyl); (B) 10-60 wt. pts. of a cpd. having 2 or more (meth)acryl gps. per molecule; and (C) 0.5-5 wt. pts. photopolymerisation initiator.

(B) is pref. poly-1,2-butadiene contg. both terminal methacryl gps. (mol. wt.: about 2000); bisphenol A-diglycidylether-di-acrylate; 2,2-bis(4-acryloyl -polyoxyethylene-oxyphenyl)propane (mol. wt.: about 500) or trimethylolpropane-trimethacrylate. (C) is e.g. benzyl-dimethyl-ketal.

Adhesion to glass, plastics, metals, etc. is good. Moisture- and stain-resistance are good. Toughness and flexibility are high. Esp. suitable for adhesion of transparent or semi-transparent substances.

0/1

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-71317

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 220/28  
2/48  
220/20  
C 09 J 3/14

識別記号

厅内整理番号  
7308-4 J  
7102-4 J  
7308-4 J  
7102-4 J

⑬公開 昭和59年(1984)4月23日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑭光硬化型接着性組成物

⑮特 願 昭57-179803

⑯出 願 昭57(1982)10月15日

⑰発明者 須藤亮一

横浜市戸塚区吉田町292番地株  
式会社日立製作所生産技術研究  
所内

⑰発明者 三輪広明

横浜市戸塚区吉田町292番地株

式会社日立製作所生産技術研究  
所内

⑰発明者 渡辺猛志

横浜市戸塚区吉田町292番地株  
式会社日立製作所生産技術研究  
所内

⑰出願人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号

⑰代理人 弁理士 薄田利幸

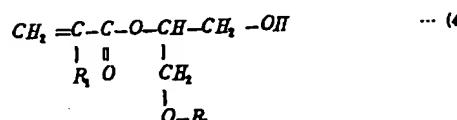
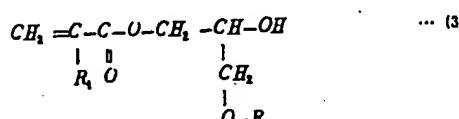
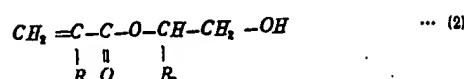
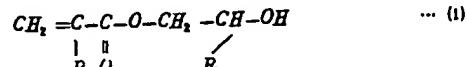
## 明細書

1 発明の名称 光硬化型接着性組成物

2 特許請求の範囲

下記の(1), (2), (3)の項に示すそ  
れぞれの化合物および配合量の混合物を主成分  
として含んでなることを特徴とする光硬化型接  
着性組成物。

(1) 下記の一般式(1)もしくは(2)で表わされ  
る化合物または/および下記の一般式(3)もしく  
は(4)で表わされる化合物 … 40 ~ 90重量部：



(但し、一般式(1), (2), (3) (4)中、 $R_1$  は $H$ または  
メチル基、 $R_2$  は炭素数2~8のアルキル基であ  
る)

(2) 1分子中にアクリル基またはメタクリ  
ル基を2個以上有する一般化合物

… 10 ~ 60 重量部：

(3) 光重合開始剤 … 0.5 ~ 5 重量部。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は被着物の一方または両方が透明また  
は半透明体からなるものを接着する光硬化接着  
性組成物に関する。

光ディスク記録媒体、液晶表示装置、レンズ  
多重ガラス板など電子機器用部品または光学機  
器用部品などの製造に当っては、透明または半  
透明のガラス材、プラスチック材からなる部品  
を接着する工程がある。例えば、エア・サンド  
イッチ構造の光ディスク記録媒体を製造するに  
当って、ガラスまたはプラスチック基板と、金  
属やプラスチック材からなるギャップ出し材を  
貼り合わせる工程、また、液晶表示装置を製造

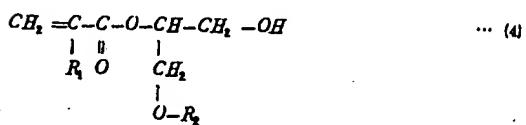
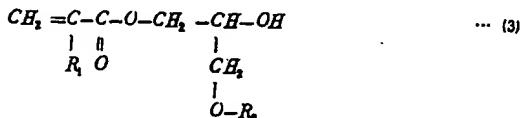
するに当って、2枚のガラスまたはプラスチック基板の週辺を貼り合わせる工程などがある。

従来、光硬化型接着剤として2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを含む組成物などが知られていた。これらの組成物は、接着直後の接着性は優れていたが、前述の電子機器用部品、光学機器用部品に適用したとき、下記の(a)、(b) (c)の項に示すような問題点があり、実用上の障害となっていた。

(a) 液状の組成物が吸湿し易いため、吸湿して成分物質を分離して白化したり、ゲル化したりする。

(b) 光硬化した組成物が吸湿し易いため、吸湿によって寸法変化を生じたり、透湿して、部品内部へ湿気を導き、部品の性能を低下させる。また、吸湿品の接着性が低下する。

(c) 液状の組成物中のモノマーが蒸発し易いため、光硬化中にモノマーが揮発し、部品の機能部分を汚染し、部品の性能低下をもたらす。



(但し、一般式(1), (2), (3), (4)中、R<sub>1</sub>またはメチル基、R<sub>2</sub>は炭素数2～8のアルキル基である)

(口) 1分子中にアクリル基またはメタクリル基を2個以上有する一般化合物

… 10～60重量部

(ハ) 光重合開始剤 … 0.5～5重量部。

ここで、上記した成分物質について説明する。

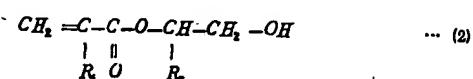
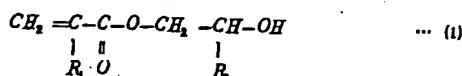
上記の成分物質(1)は、本発明の光硬化型接着性組成物の主成分を構成するものの内の主要な成分であって、該組成物に接着性、耐湿性、強靭性、可撓性を付与するとともに、比較的に分子量が大きく非揮発性であるため、接着層周辺の機能部分を汚染したり、プラスチックス製

また、光硬化した組成物内の未反応モノマーが多く、これが徐々に揮発して、部品を経時に劣化させる。

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点をなくし、ガラス、プラスチックス、金属などとの接着性が良く、しかも耐湿性、非汚染性が優れた光硬化型接着組成物を提供するにある。

本発明の光硬化型接着性組成物の特徴とするところは、下記の(1), (ロ), (ハ)成分物質のそれぞれの配合割合で混合したものを主成分として含んでなることにある。すなわち、成分物質と配合割合：

(イ) 下記の一般式(1)もしくは(4)で表わされる化合物または/および下記の一般式(3)もしくは(4)で表わされる化合物 … 40～90重量部：



接着物を溶解などによって損傷することがなくしかも透明な硬化物を与える。

一般式(1), (2), (3), (4)で示される化合物は、R<sub>1</sub>の炭素数が3～8の範囲である。この炭素数が2未満になると、該光硬化型接着性組成物の吸湿性が大きくなり、液が白濁、相分離を起したり、硬化物の寸法安定性が低下する。そして、該組成物が部品周辺を汚染する。また、R<sub>2</sub>の炭素数が9以上になると、該光硬化型接着性組成物が高粘度になったり、硬化速度や接着性が低下したりして実用性を失う。

成分物質(1)の配合量が前述の配合範囲より少ないと該組成物の接着性が低下し、多過ぎると、硬化物の架橋密度が低下するため、加熱により流動したり、機械的強度が低下する。

成分物質(1)は、それらの化合物が有する特殊な化学構造のために、後述する成分物質(ロ)と組み合わせて良く相溶する性質を有する。

次に、成分物質(ロ)は、本発明にかかる光硬化型接着性組成物中において、機械的強度

の向上、硬度調節、粘度調節などの役割を果たす。

成分物質(ロ)は、1分子中にアクリル基またはメタクリル基を2個以上有し、前記の成分物質(イ)と相溶するものならば特に限定はないが例えば、分子量が200以上の次のものが有用である。

末端にアクリル基もしくはメタクリル基を有し、かつ分子内にポリブタジエン骨格を有する分子量500～10,000の高分子物質(例えば、日本曹達社製：商品名TE2000など)、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジアクリレートもしくはジメタクリレート、

2,2-ビス(4-アクリロイルポリオキシエレンオキシフェニル)プロパンもしくは2,2-ビス(4-メタクリロイルポリオキシエレンオキシフェニル)プロパン、

トリメチロールプロパントリアクリレートもしくはトリメチロールプロパントリメタクリレート、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロ

ただし、1分子中にアクリル基またはメタクリル基を2個以上有する化合物(成分物質(ロ))は接着性を低下させる傾向が強いので、本発明の組成物への添加を必要最小限に保つべきである。

次に、成分物質(ハ)の光重合開始剤は、光照射によりラジカルを生じ、アクリル基またはメタクリル基をラジカル重合させるものならば特に限定はないが、例えば次のものが有用である。すなわち、

ベンジル類、

ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン類、

ベンゾフェノン類、

アセトフェノン類、

2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントンなどのチオキサントン類、

2-エチルアントラキノン、2-メチルアントラキノンなどのアントラキノン類、

キシエチルアクリレートもしくは2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物、ヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートもしくは2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物などからなるウレタンアクリレートもしくはウレタンメタクリレート。

本発明の光硬化型接着性組成物における特長は、分子中に水酸基を含有し、耐湿性で比較的に分子量の大きい、モノアクリレートもしくはモノメタクリレートである成分物質(イ)を主要成分とすることによって、非揮発性、接着性、耐湿性、可撓性を目標とする水準以上に保つことを可能にした点にある。

光硬化型樹脂の接着性を向上するには、成分物質(イ)のようなモノアクリレートもしくはモノメタクリレートを多くする方が望ましい。しかし、成分物質(イ)が多過ぎると樹脂硬化物自体の機械的強度が低下するため、成分物質(ロ)を加えて強度を補うことが必要となった。

ベンジルジメチルケタールなどのベンジルケタール類、

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オノなどがある。

本発明の光硬化型接着性組成物は、(イ)、(ロ)、(ハ)の成分物質だけで十分所期の目的を達成するものであるが、さらに性能改良のため、本来の特性を変えない範囲で、例えば下記のような公知の材料を添加することができる。

機械的特性の改質、粘度調節などのための充填剤：シリカ粉、アルミナ粉、炭酸カルシウム粉など。

粘度調節、硬度調節などのための滑軟剤、架橋剤：ネオベンチルグリコールジアクリレート、ネオベンチルグリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレートなど。

吸湿時の接着性を安定化するためのシランカ

カップリング剤:  $\alpha$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -（ $N$ -ビニルベンジルアミノ）エチル- $\alpha$ -アミノプロピルメトキシシランなど。

本発明の光硬化型接着性組成物に対する前記の光硬化剤の添加量は 50 重量 % 以内、また、希釈剤や架橋剤の添加量は 20 重量 % 以内、シランカップリング剤の添加量は 6 重量 % 以内が望ましい。

以下に、本発明を実施例につきさらに詳細に説明するとともに、比較例を掲げて本発明の効果を実証する。

#### 実施例 1

成分物質 (1) として、1-エチル-2-ヒドロキシエチルメタクリレートと 2-エチル-2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの等量混合物を選び、これに 2, 2-ビス (4-アクリロイルポリオキシエチレンオキシフェニル)

量 % 以下でガラス・組成物間の剥離、40 重量 % 以上で組成物自体の破壊であった。

電子機器用部品などの接着部分は、6MPa 以上の高接着力と信頼性を要求する場合が多い。この基準に合致する組成は、成分物質 (1) / (成分物質 (1) + 成分物質 (2)) が 40 ~ 90 重量 % の範囲にある。

#### 比較例 1

本発明によるものでない組成物である第 2 図の表に示す組成 No. 14 ~ 18 のものを調製し、それらの特性を調べたところ、第 2 図の表に示すようなものであった。

ここで用いた光重合開始剤は、次に説明する実施例 2 におけるものと同じ、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトンである。

#### 実施例 2

本発明の実施例である、第 2 図の表に示す組成 No. 1 ~ 13 のものを調製し、それらの特性を調べたところ、第 2 図の表に示すようなものであった。

プロパン (分子量: 約 500、共栄社油脂製 BP4 EA) を成分物質 (2) として配合した。さらに成分物質 (1) と成分物質 (2) の和が 100 重量部に対して、2 重量部の成分物質 (2) である光重合開始剤ベンジルジメチルケタールを加え、光硬化型接着性組成物を作った。

清浄なソーダガラス板に  $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 3 重量 % 入りイソプロピルアルコールを塗布し、100 ℃ で 30 分間加熱し、該シランの焼付処理を施した。

上記の光硬化型接着性組成物を 2 枚のシラン処理ガラス板ではさみ、高圧水銀灯下で該組成物を硬化させ、ガラス、組成物間の接着強さを測定し、得られた結果を第 2 図のグラフに示した。第 2 図は、接着直後の接着強さを示したものであるが、同じ試験片を 80 ℃、95 % RH の雰囲気中に 100 h 放置劣化させた後でも、その接着強さは初期値の 90 % 以上を保った。

接着試験後の試料の破壊状態は、成分物質 (1) / (成分物質 (1) + 成分物質 (2)) が 40 重

量 % 以下でガラス・組成物間の剥離、40 重量 % 以上で組成物自体の破壊であった。

電子機器用部品などに用いる光硬化型接着性組成物は、硬化前後において、耐湿性が優れ、接着部分周辺の汚染がなく、25 ℃ における粘度が  $5 \times 10^3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以下で作業性が良く、接着強さが 6MPa 以上であることが望まれている。

第 2 図の表に明らかのように、本発明になる実施例 2 の組成 No. 1 ~ 13 のものは、いずれも目標を満たしているのに反し、本発明によるものでない比較例 1 の組成 No. 14 ~ 18 のものは目標を満たしていない。

#### 実施例 3

直径 300mm、厚さ 1 mm の光ディスク用ガラス円板に実施例 1 と同様の方法でシラン処理を施した。シラン処理ガラス円板 2 枚を向い合わせ内周部と外周部を厚さ 1 mm のアルミニウム系合金リングを介して第 2 図の表に示す各組成 No. の光硬化型接着性組成物で接着せしめ、エア・サ

表

組成NO		実施例													比較例					
分類	成分物質と特性	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
成 分 物 質	1-エチル-2-ヒドロキシエチルアクリレート 等量混合物	70 重量割合	70	—	—	—	35	35	35	70	—	—	—	70	100	—	—	—	—	
	1-エチル-2-ヒドロキシエチルアクリレート 等量混合物	—	—	70	—	—	—	—	—	—	50	70	85	—	—	—	—	—	—	
	1-エチル-2-ヒドロキシエチルアクリレート 等量混合物	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	1-エチル-2-ヒドロキシエチルアクリレート 等量混合物	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシプロピルアクリレート	—	—	—	—	—	70	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシプロピルアクリレート	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシプロピルアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	丙酸基メタクリル基含有量約1,2-ブタジエン (分子量:約2000)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	30	15	25	—	—	—	—	—	
	(b) ピスマールアルギリシジルエーテルアクリレート 2,2-ビス(4-アクリルルホリオキシエチレン オキシジニル)プロパン(分子量約500)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	—	—	—	—	—	100	30	30	30	
	トリメチロエチルプロパンリリカリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	
(c) 光重合開始剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
般 モ ド ラ ー	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—	—	
	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—	
	ヘプナルノタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70	
	3-カルボブチラ酸 α-ヒドロキシアロルトリメキシラン	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
特 性	耐湿性 光硬化前 20°C 70%RH 光硬化後吸湿率(%) 40°C 75%RH 24H	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	白濁	白濁	良		
	周辺汚染性	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり		
	粘度 mPa.s (25°C)	34	33	90	110	40	50	70	70	80	1200	300	60	150	15	1200	40	38		
	接着強度(3Mガラス) MPa (25°C)	7.5	7.5	7.0	6.7	6.5	7.2	7.2	7.0	7.3	6.6	7.0	7.0	7.2	2.3	1.3	7.5	7.3	2.0	
	20°C 75%RH 100°C 放置後	7.4	7.5	6.7	6.5	6.3	6.9	6.9	6.5	7.2	6.5	6.9	6.9	7.2	2.0	1.2	6.5	6.5	1.8	

ンドイッチ構造の光ディスクを形成した。

実施例2の組成No.1~13を用いた光ディスクは、製造作業中および光ディスクの寿命試験(80°C, 95%RH, 100h)においても異常は認められなかつた。

それに反して、比較例 1 の組成 No. 16, 17 を用いたものは、接着作業中に組成物の白濁・分離がみられ、組成 No. 16 ~ 18 を用いたものは、光ディスク内部の情報記録部分に汚れが付着し、組成 No. 14, 15, 18 を用いたものは、寿命試験 (80 °C, 95 % RH, 100h) 中に接着部分に剥れを生じた。

以上述べたように、本発明による光硬化型接着性組成物を用いることにより、高接着力、高信頼性の接着層が高能率で形成できるため、電子機器用部品、光学用部品の性能向上、製造コスト低減が可能になる効果が得られるものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第二図は、本発明の一実施例における光硬

型接着性組成物を、2板のシリコン処理ガラス板ではさみ、高圧水銀灯照射により硬化させた時のガラス・組成物間の接着強さの、成分物質(1)／(成分物質(1) + 成分物質(2))に対する関係を示すグラフである。

第2図は、本発明の実施例2の組成No.14-18のものと、本発明によるものでない比較例2の組成No.14-18のものとの、それぞれの組成における特徴を比較して掲げた図である。

第 1 図

